

(10) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-43908

(P2001-43908A)

(43) 公開日 平成13年2月18日 (2001.2.18)

(5) Int.Cl.	識別記号	F I	マーク (参考)
H01M 14/00		H01M 14/00	P
H01L 31/04		H01L 31/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願2000-194766(P2000-194766)	(71) 出願人	500305278 インスティテュート・フューア・アングヴァ アンテ・フォトフォルタイク・ゲゼルシャ フト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツ ング ドイツ連邦共和国、ゲルゼンキルヘン 45886, ムンシャイドシュトラッセ 14
(22) 出願日	平成12年6月28日 (2000.6.28)	(72) 発明者	ユルゲン・ホルツボック ドイツ連邦共和国、ゲルゼンキルヘン 45886, アム・グラブヴェーク 1
(31) 優先権主張番号	19929509.3	(74) 代理人	100064308 弁理士 岩見谷 周志
(32) 優先日	平成11年6月28日 (1999.6.28)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電気化学電池、および、光電気化学電池のための対電極を製造する方法

## (57) 【要約】

【課題】 高価な物質を必要とせず、それによって高い効率  
が得られる、触媒活性を有する対電極を持つ光電気化学  
電池を提供すること。

【解決手段】 その電気化学的に活性状態の表面が相互に  
対向している、作用電極と、作用電極に対向して配置さ  
れた対電極とを有する光電気化学電池であり、この場合  
に、レドックス系を内包する電解液がそれらの表面の間  
にあり、かつ、対電極の表面が触媒活性を有している。  
当該光電気化学電池は、対電極の触媒活性を有する表面  
が、少なくとも1つの重合体、または、少なくとも1つ  
の重合体塩、あるいは、その両方を有し、当該重合体ま  
たは重合体塩が、電解液のレドックス系により、固有の  
導電性の重合体になることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光電気化学電池であって、

一作用電極と、

一作用電極に対向して配置された対電極とを有し、その電気化学的に活性状態の表面が相互に対向し、また、この場合に、レドックス系を内包する電解液がそれらの表面の間にあり、かつ、対電極の表面が触媒活性を有しており、このような光電気化学電池において、対電極の触媒活性を有する表面が、主として一連の芳香環を有する、少なくとも1つの重合体、または、少なくとも1つの重合体塩、あるいは、その両方を有していることを特徴とする光電気化学電池。

【請求項2】 請求項1に記載の光電気化学電池であって、重合体が、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンのいずれかをベースとする重合体であることを特徴とする光電気化学電池。

【請求項3】 請求項2に記載の光電気化学電池であって、触媒活性を有する表面が、ポリエチレン・ジオキシチオフェンを含むことを特徴とする光電気化学電池。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の光電気化学電池であって、重合体またはその重合体塩、あるいは、その両方が、グラファイト粉末、または、カーボン・ブラック、あるいは、その両方と混合状態であることを特徴とする光電気化学電池。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の光電気化学電池であって、重合体またはその重合体塩、あるいは、その両方が、少なくとも1つの非導電性の重合体または重合体塩と混合状態であることを特徴とする光電気化学電池。

【請求項6】 請求項5に記載の光電気化学電池であって、非導電性の重合体が、スチロールをベースとするものであることを特徴とする光電気化学電池。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の光電気化学電池のための、以下のステップからなる対電極の製造方法：

一基材の準備と、

一電気化学的な分離、吹き付け、印刷、重合体または重合体塩ないしはその酸塩基モノマーを含む溶液または懸濁液における基材の浸漬、基材上での直接的な重合のいずれかにより、基材上において、一連の芳香環を主として有する、少なくとも1つの重合体、または、少なくとも1つの重合体塩、あるいは、その両方による被覆の作成。

【請求項8】 請求項7に記載の方法で、基材上に導電性層を作成し、次に当該導電性層上に被覆を作成することを特徴とする方法。

【請求項9】 請求項7または8に記載の方法で、少なくとも被覆に対して付着剤が使用されていることを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、その電気化学的に活性状態の表面が相互に対向している、作用電極と、作用電極に対向して配置された対電極とを有する光電気化学電池に関するものであり、この場合に、レドックス系を内包する電解液がそれらの表面の間にあり、かつ、対電極の表面が触媒活性を有している。さらに、本発明は、光電気化学電池のための対電極を製造する方法にも関するものである。

【0002】

【従来の技術】 上記記載のごとくのものに類似している光電気化学電池は、たとえば、EP0 333 641 B1で開示されている。ここでは、作用電極は、電気的に活性的な表面として、発色団を有する多結晶金属酸化物半導体を含んでいる。金属酸化物半導体としては、酸化チタンが好んで使用され、導電性層の被覆を持つガラス板上に塗布されている。このような光電気化学電池に対し、対電極として、同様に、導電性の被覆を持つガラスが使用され、その表面上に、触媒活性を有する物質が塗布されている。WO97/12382では、白金を使用することが提案されている。

【0003】 DE 195 40 712 A1では、対電極として炭素層が使用されている別の光電気化学電池の構造が記述されている。この炭素層は、一般に、十分な電流が流れることができるよう、非常に薄いものにする必要がある。炭素の触媒活性は乏しいため、表面を大きくするか、触媒活性を持たせる必要がある。

【0004】 対電極は、光電気化学電池の重要な構成要素である。触媒活性を有する物質に求められるもっとも重要な性質は、電解液における電子伝達が、熱力学的な障害が可能な限り少なく行なわれなければならないことである。すなわち、このプロセスに対する交換電流密度 $I_0$ が、可能な限り大きなものでなければならない。

【0005】 上記記載の光電気化学電池における電流は、多孔性の半導体に吸着した色素が、光エネルギーで励起された後、半導体に電子を送り込ませることによって生じる。この場合、電子は、導電性の基材被覆を経由して、外部回路に入り、ここで作用を行なうことができる。酸化した色素は、対電極まで電池全体を潤滑している電解液による電子で、還元が行なわれる。電解液は、一般に、たとえば、EP0 333 641 B1に記述されているようなレドックス系（ヨウ素／ヨウ化物、臭素／臭化物、その他の系）を内包している。

【0006】 光電気化学電池の回路を閉回路とするため、外部回路から到来する電子を、対電極において再度電解液に伝達する必要がある。対電極において触媒活性を有する物質は、このプロセスをより容易なものにする。

【0007】 ただし、WO97/12382において、触媒活性を有する物質としてあげられている白金は、電池においては比較的高価な構成要素であるという短所が

ある。WO97/12382では、白金と、ヨウ素/ヨウ化鉛電解液との組み合わせが従来されている。ただし、今日、白金は、ヨウ素との反応により、溶解することが見だされている。この場合に、当該反応は極めてゆっくりと進行するのであるが、いずれにしても、電池の寿命は短くなってしまう。そのため、この触媒に代わる代替物質が求められているが、上記のDE 195 40 712 A1の炭素層は、従来のもとはみななされていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高価な物質を必要とせず、それでいて高い効率が得られる、触媒活性を有する対電極を持つ光電気化学電池を提供することである。

【0009】この課題は、請求項1の光電気化学電池で解決される。また、このような光電気化学電池のための対電極を製造する方法が、請求項7の主題である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明により、対電極の触媒活性を有する表面が、主として一連の芳香環を有する、少なくとも1つの重合体、または、少なくとも1つの重合体塊、あるいは、その両方を有している。

【0011】この場合に、触媒活性は、使用されるレドックス系を考慮して評価される。

【0012】これらの触媒活性を有する重合体は、長期にわたって安定しており、一般の処理技術によって塗布できることが見出されている。さらに、触媒活性を高めるため、一般に白金で実施しなければならない焼き戻しステップが不要である。

【0013】重合体としては、ポリアニリン、ポリピロロール、ポリチオフェンのいずれかをベースとする重合体であることが好ましい。

【0014】触媒活性を有する表面は、ポリエチレン・ジオキシチオフェンを含むか、または、完全にポリエチレン・ジオキシチオフェンから成ることが、特に望ましい。

【0015】触媒活性を有する重合体または重合体塊、あるいは、その両方に、グラファイト粉末、または、カーボン・ブラック、あるいは、その両方を混ぜ合わせることも可能である。この場合に、導電性層は、触媒と共同して存在することが可能である。すなわち、炭素層自

体にも触媒活性を持たせ、その一方で、導電性層としての役割を果たすようにする。

【0016】さらに、触媒活性を有する重合体またはその重合体塊、あるいは、その両方を、少なくとも1つの非導電性の重合体または重合体塊と混ぜ合わせることもできる。この非導電性の重合体としては、ポリスチロールスルホン酸塩など、スチロールをベースとするものにできる。

【0017】本発明による光電気化学電池は、モジュール方式で接続することができる。対電極と、隣接している作用電極とは、接続要素で結び付ける。この接続要素は、炭素と、触媒活性を有する重合体または重合体塊との混合物で構成することも可能である。

【0018】光電気化学電池の対電極を製造する方法には、以下のステップが含まれている。

—基材の準備と、

—電気化学的分離、吹き付け、印刷、重合体または重合体塊ないしはその数当モノマーを含む溶液または懸濁液における基材の浸漬、基材上での直接的な重合のいずれかにより、基材上において、一連の芳香環を主として有する、少なくとも1つの重合体、または、少なくとも1つの重合体塊、あるいは、その両方による被覆の作成。

【0019】ヨウ素/ヨウ化鉛のレドックス系に特に適している。ポリエチレン・ジオキシチオフェンを含む、触媒活性を有する被覆のための原材料として、たとえば、バイエル株式会社 (Bayer AG) が、バイトロンM (Baytron M) という商品名で販売している3、4-エチレン・ジオキシチオフェンを使用することができる。

【0020】光電気化学電池に、独立した導電性層を持たせなければならない場合には、最初にその導電性層を作成し、次に、当該導電性層上に、触媒活性を有する被覆を作成する。また、グラファイト粉末、または、カーボン・ブラック、あるいは、その両方を混ぜ合わせるという、すでに触れた代替法も可能である。

【0021】少なくとも触媒活性を有する被覆のため、シランなどの付着剤を使用することが好ましい。

【0022】上記の詳細な説明、図面、特許請求の範囲において開示されている本発明の特徴は、本発明の実施のために、個別助であれ、任意の組み合わせであれ、本質的であることがありうる。

フロントページの続き

(72)発明者 オラフ・クネーベル  
ドイツ連邦共和国、ドルトムント 44388,  
ヴィルヘルムシェーハ 1

(72)発明者 インゴ・ケーレンドルフ  
ドイツ連邦共和国、ゲルゼンキルヘン  
45881、パウリー・ネンシュトラーセ 13